

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 12

S. 3761–4008

*Rainer Mattes** und *Stefan Schroebl*

Zur Kristall- und Molekülstruktur von 1,2-Dichlor-1-cyclobuten-dion (Quadratsäuredichlorid)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster (Westf.), Gievenbecker Weg 9

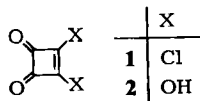
(Eingegangen am 20. Juli 1972)

Die Kristallstruktur von 1,2-Dichlor-1-cyclobuten-dion, $C_4Cl_2O_2$, wurde röntgenographisch bestimmt. Die innermolekularen Abstände weisen auf eine erhebliche Elektronendelokalisation im planaren Molekül hin.

The Crystal Structure of 1,2 Dichlor-1-cyclobutene-dione (Squaric Acid Dichloride)

The crystal structure of the title compound, $C_4Cl_2O_2$, has been determined by X-ray diffraction. The innermolecular distances are considerably influenced by electron delocalization.

Das Festkörper-Infrarotspektrum von 1,2-Dichlor-1-cyclobuten-dion (**1**) enthält eine außergewöhnlich große Anzahl von Banden. Die Berechnung eines Erwartungsspektrums für **1** mit einem im Anschluß an Normalkoordinatenanalysen des 1,2-Dihydroxy-1-cyclobuten-dions (Quadratsäure, **2**) und des Dianions von **2** abgeleiteten Kraftkonstantensatz ergab durch Vergleich mit der Beobachtung, daß in den berechneten Wellenzahlbereichen durchweg mehr als eine Bande für die jeweilige Grundschwingung auftritt¹⁾. Wahrscheinlich führen zwischenmolekulare Wechselwirkungen im Kristallverband zu einer beträchtlichen Korrelation der inneren Schwingungen benachbarter Moleküle. Deshalb sollte die Anordnung der Moleküle im Kristall-



¹⁾ *H. J. Becher* und *S. Schroebl*, noch unveröffentlicht; Diplomarbeit *S. Schroebl*, Univ. Münster 1971.

gitter durch eine Röntgenstrukturuntersuchung geklärt werden. Auch die innermolekularen Dimensionen von **1** sind im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse im gespannten Vierring sowie das Ausmaß der Elektronendelokalisation von Interesse.

1 kann ausgehend von Hexachlorbutadien oder von **2** mit nachfolgender Sublimation in gut ausgebildeten gelbgrünen Kristallen erhalten werden^{2,3} (Schmp. 51–52°). Es kristallisiert orthorhombisch mit den Zellabmessungen

$$\begin{aligned} a &= 12.112(5) \text{ \AA} \\ b &= 7.582(2) \text{ \AA} \\ c &= 6.175(3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

Aufgrund der allgemeinen Auslöschungen, $h00: h = 2n+1$, $0k0: k = 2n+1$ und $00l: l = 2n+1$ ergibt sich eindeutig die azentrische Raumgruppe $P2_12_12_1 = D_2^4$. Die Intensitäten von 327 unabhängigen Reflexen wurden photometrisch aus integrierten Weißbergaufnahmen ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Mehrfachfilmtechnik) der Schichtebenen $hk0$, $hk1$, $hk2$ und $hk3$ erhalten. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der geringen Größe des verwendeten Kristalls nicht angebracht. Aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese ließen sich Koordinaten für die Sauerstoff- und Chloratome ableiten. Damit war auch die ungefähre Lage der Kohlenstoffatome bekannt. Die Verfeinerung der Skalenfaktoren, Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen R -Wert von 11.7%. Bei der anschließenden Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Sauerstoff- und Chloratome sank der R -Wert auf 7.4%.

Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter aller Atome, sowie Abstände und Bindungswinkel sind den Tab. 1 und 2 zu entnehmen. Auf die Wiedergabe der Strukturfortabellen wird verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt.

Wegen der hohen thermischen Librationen des Moleküls sind alle Abstandsangaben mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Eine Analyse der thermischen Bewegungen ist infolge der beschränkten Anzahl der Meßdaten nicht möglich.

Die Abweichung des Moleküls von der Planarität ist gering. Lediglich die Sauerstoffatome weichen von der mittleren Ebene durch die Kohlenstoffatome geringfügig ab. Die C–Cl-Abstände sind um ca. 0.05 Å kürzer als die C(sp²)–Cl-Bindungen in *cis*- und *trans*-1,2-Dichloräthylen^{4,5}, Chloranil⁶ und aromatischen Verbindungen⁷). Außer diesen relativ kurzen Abständen weisen auch die Bindungslängen der (formalen) C=C-Doppelbindung mit 1.41 Å und der beiden daran angrenzenden C–C-Bindungen mit 1.46 Å (Mittelwert) auf eine erhebliche Elektronendelokalisation im Molekül hin.

²) G. Maahs, Liebigs Ann. Chem. **686**, 55 (1965).

³) R. C. DeSelmis, C. J. Fox und R. C. Riordan, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 781.

⁴) M. I. Davis und H. P. Hanson, J. phys. Chem. **69**, 4091 (1965).

⁵) C. W. H. Flygare und J. H. Howe, J. chem. Physics **36**, 440 (1962).

⁶) K. J. van Weperen und G. J. Visser, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 28**, 338 (1972).

⁷) Literaturübersicht in: G. J. Palenik, J. Donohue und K. N. Trueblood, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 1139 (1968).

Tabelle 1: Orts- und Temperaturparameter (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalen)

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B^a
C(1)	4274(12)	3529(21)	4419(31)	4,4(5)
C(2)	3253(13)	2760(21)	5003(34)	4,2(5)
C(3)	3248(15)	3628(25)	7076(39)	5,4(6)
C(4)	4387(13)	4480(20)	6507(34)	4,3(5)
O(1)	2633(10)	3623(19)	8696(25)	7,4(5)
O(2)	5011(13)	5459(16)	7271(27)	6,3(4)
Cl(1)	5056(5)	3366(7)	2226(10)	6,7(2)
Cl(2)	2323(4)	1406(10)	3700(10)	5,9(2)

a) beim letzten isotropen Verfeinerungszyklus

Atom	Anisotrope Temperaturfaktoren $\cdot 10^3$					
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(2)	12(1)	31(3)	37(6)	-7(2)	0(2)	5(3)
O(1)	9(1)	38(3)	41(7)	3(2)	1(2)	-6(4)
Cl(1)	10(0)	36(1)	32(4)	-3(1)	5(1)	-6(2)
Cl(2)	10(0)	28(1)	50(3)	-5(1)	0(1)	-9(1)

Tabelle 2

a) Inermolekulare Abstände und Winkel

C(1)-C(2)	1,41 (2) Å	C(1)-Cl(1)	1,66 (1) Å
C(1)-C(3)	1,48 (2) Å	C(2)-Cl(2)	1,65 (1) Å
C(2)-C(3)	1,44 (2) Å	O(1)-Cl(2)	3,52 (1) Å
C(3)-C(4)	1,56 (2) Å	O(2)-Cl(1)	3,50 (1) Å
C(3)-O(1)	1,25 (2) Å	O(1)-O(2)	3,32 (2) Å
C(4)-O(2)	1,16 (2) Å	Cl(1)-Cl(2)	3,64 (1) Å
C(2)-C(1)-C(4)	93°	C(1)-C(4)-O(2)	136°
C(1)-C(4)-C(3)	85°	C(3)-C(4)-O(2)	138°
C(2)-C(3)-C(4)	89°	C(2)-C(1)-Cl(1)	133°
C(1)-C(2)-C(3)	92°	C(4)-C(1)-Cl(1)	134°
C(2)-C(3)-O(1)	136°	C(3)-C(2)-Cl(2)	136°
C(4)-C(3)-O(1)	135°	C(1)-C(2)-Cl(2)	132°

Die Standardabweichung für die Bindungswinkel beträgt 1°

b) Kürzeste intermolekulare Abstände

C(2)-C(3')	3,75 (2) Å	O(1)-O(1')	3,30 (2) Å
C(2)-O(1')	3,05 (2) Å	O(2)-Cl(2')	3,30 (1) Å
C(2)-Cl(1')	3,72 (1) Å	Cl(2)-Cl(2')	3,76 (1) Å
C(3)-Cl(1')	3,72 (1) Å		

Die der Doppelbindung gegenüberliegende Bindung ist mit 1.56 \AA relativ lang. Damit entsprechen alle Bindungsabstände im Vierring genau den Werten, die im Cyclobuten⁸⁾ und den substituierten Cyclobutendionen 1-(1-Cyclohexenyl)-1-cyclobuten-dion⁹⁾, 1-Phenyl-1-cyclobuten-dion¹⁰⁾ und 1-Benzocyclobuten-dion¹¹⁾ gefunden wurden. Eine ähnliche Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich der Bindungswinkel im Vierring.

Die unterschiedliche Länge der C—O-Bindungen kann durch eine Störung der elektronischen Verhältnisse im Molekül durch die Unterschiede in der Lage der beiden Carbonylgruppen in Bezug auf die Nachbarmoleküle erklärt werden. In den genannten substituierten Cyclobutendionen variieren die C—O-Abstände von 1.17 bis 1.23 \AA .

Die Bindungswinkel außerhalb des Rings sind im wesentlichen durch die nichtbindenden Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls zwischen den Sauerstoff- und Chloratomen einerseits und den Kohlenstoffatomen andererseits bestimmt.

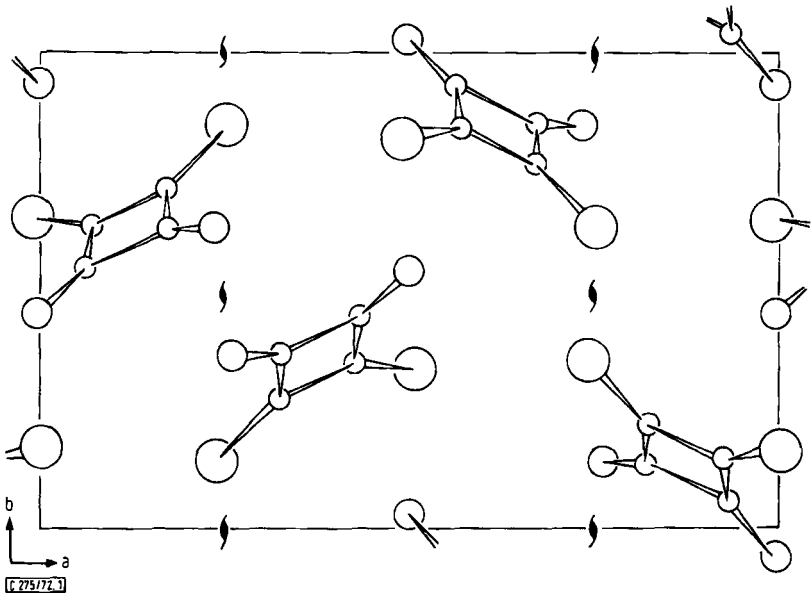


Abb. 1. Anordnung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle projiziert entlang (001)

Die betreffenden Abstände sind kleiner als die Summen der *van der Waals*schen Radien. Die Packung der Moleküle in der Elementarzelle (s. Abb. 1) führt zu keinen Kontakten. Die kürzesten nichtbindenden Abstände sind in Tab. 2 aufgeführt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Becher für viele wertvolle anregende Diskussionen.

8) B. Bak, J. J. Led, L. Nygaard, J. Rastrup-Andersen und G. O. Sorensen, *J. molecular Spectroscopy* **3**, 369 (1969).

9) I. L. Karle, K. Britts und S. Brenner, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1506 (1964).

10) C. H. Wong, R. E. Marsh und V. Schomaker, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 131 (1964).

11) F. H. Allen und J. Trotter, *J. chem. Soc.* [London] **B 1970**, 916.